

Universitat Politècnica de Catalunya.

Escola Superior d'Agricultura de Barcelona

Grado de Ingeniería de Sistemas Biológicos.

# **DECOLORACIÓN DE AGUAS RESIDUALES MEDIANTE PARTÍCULAS METÁLICAS**

Héctor Ferreiro Cordón

Trabajo Final de Grado

Tutor: Eloi Pineda.

Curso 2018-2019.

## Agradecimientos

A mi tutor Eloi Pineda por su asesoramiento, disponibilidad e implicación para la realización de este trabajo de final de grado.

También a los estudiantes de doctorado Wael Ben Mbarek y Mitra Aboli por su colaboración durante todo el proceso de síntesis, análisis de partículas y degradación de cromóforos.

Agradecer también al profesor del Departamento de física de la UdG Joan Josep Suñol por habernos proporcionado las muestras de agua residual y la instrumentación necesaria para realizar la molienda de partículas metálicas.

Y sobre todo a mi pareja, hijos y familia por su paciencia y apoyo para poder realizar este trabajo y poder finalizar mis estudios de grado.

## Resumen

El uso de partículas de tamaños micrométricos, o incluso nanométricos, es básico en muchas aplicaciones tecnológicas. La principal propiedad de dichas partículas es la gran superficie respecto al volumen, su superficie específica. Esta gran superficie específica permite mejorar sus funciones como catalizadores en reacciones químicas o como adsorbentes en procesos de purificación o extracción. En los últimos tiempos, la utilización de materiales nanoestructurados ha permitido mejorar las propiedades químicas y la eficiencia, ya que con menores cantidades de material se pueden obtener resultados que de otra manera serían imposibles o muy costosos.

En este TFG se estudia el tratamiento con micropartículas de aguas contaminadas procedentes de la industria textil y de aguas residuales urbanas. En particular, se estudia la cinética de decoloración y la energía de activación de la reacción de degradación del colorante debido al contacto con partículas de una aleación de aluminio y manganeso.

## Resum

L'ús de partícules de grandàries micromètriques, o fins i tot nanomètriques, és bàsic en moltes aplicacions tecnològiques. La principal propietat d'aquestes partícules és la gran superfície respecte al volum, la seva superfície específica. Aquesta gran superfície específica permet millorar les seves funcions com a catalitzadors en reaccions químiques o com a adsorbents en processos de purificació o extracció. En els últims temps, la utilització de materials nanoestructurats ha permès millorar les propietats químiques i eficiència, ja que amb menors quantitats de material es poden obtenir resultats que d'una altra manera serien impossibles o molt costosos.

En aquest TFG s'estudia el tractament amb micropartícules d'aigües contaminades procedents de la indústria tèxtil i d'aigües residuals urbanes. En particular, s'estudia la cinètica de descoloració i l'energia d'activació de la reacció de degradació del colorant a causa del contacte amb partícules d'un aliatge d'alumini i manganès.

## Abstract

The use of particles of micrometric or even nanometric sizes is basic in many technological applications. The main property of these particles is the large surface area with respect to the volume, its specific surface. This large specific surface allows to improve its functions as catalysts in chemical reactions or as adsorbents in purification or extraction processes. In recent times, the use of nanostructured materials has allowed to improve the chemical properties and efficiency, since with smaller amounts of material you can obtain results that otherwise would be impossible or very expensive.

In this TFG the treatment with microparticles of contaminated water from the textile industry and urban wastewater is studied. In particular, the kinetics of discoloration and the activation energy of the reaction of degradation of the dye due to contact with particles of an aluminum-manganese alloy are studied.

## ÍNDICE

Índice de figuras.....	8
Índice de tablas.....	10
1 Introducción .....	11
1.1 Recursos hídricos .....	11
1.2 Tipos de aguas residuales .....	12
1.2.1 Agua residual de industria textil.....	12
1.2.2 Colorantes en los efluentes.....	13
1.2.3 Colorantes azoicos (35% del total).....	14
1.3 Procesos de decoloración de compuestos azo. ....	15
1.4 Micropartículas.....	16
1.4.1 Introducción a las micropartículas. ....	16
1.4.2 Potencial de reducción.....	18
2 Objetivos.....	20
3 Material y métodos.....	21
3.1 Producción de micropartículas .....	21
3.1.1 Producción de aleaciones metálicas .....	21
3.1.2 Síntesis de micropartículas .....	22
3.1.3 Caracterización de cintas y micropartículas .....	23
3.2 Experimentos de degradación de colorantes.....	25
3.2.1 Muestras de aguas residuales y diseño de los experimentos.....	25
3.2.2 Espectrofotómetro.....	27
3.2.3 Análisis de los experimentos de espectrofotometría.....	29
3.2.4 La ecuación de Arrhenius y la Energía de activación .....	30
4 Resultados y discusión.....	32
4.1 Resultados de la producción de partículas .....	32
4.1.1 Producción de aleaciones Zi-Ti-Al.....	32
4.1.2 Resultados de la molienda .....	34
4.2 Caracterización de las micropartículas.....	34
4.2.1 Estudio de partículas mediante SEM.....	34
4.3 Resultados absorbancia.....	38
4.3.1 Agua residual urbana .....	39
4.3.2 Agua residual textil.....	44
5 Conclusiones .....	49

6	Annexo I. Protocolos y croquis. ....	51
7	Annexo II. Tablas, gráficas y cálculos de resultados adicionales.....	53
8	Bibliografía .....	56

**Índice de figuras.**

Figura 1. Pluviometria 1940-2000.....	11
Figura 2. Densidad Demográfica. 2000.. ..	11
Figura 3. Estructura química de diferentes ejemplos de grupos cromóforos. ....	14
Figura 4. Estructuras químicas Grupo Azo. ....	15
Figura 5. Secuenciación de procesos para obtener resultados de la decoloración de cromóforos. ....	21
Figura 6. Horno de arco eléctrico.....	21
Figura 7. Cámara de presión de la rueda producción de cintas.....	21
Figura 8. Molino triturador de bolas. Retsch 400/2. ....	23
Figura 9. microscopio electrónico de barrido Zeiss Neon40. ....	24
Figura 10. Muestra de aguas residuales. A la izquierda agua residual de EDAR, a la derecha Agua residual industria textil. ....	25
Figura 11. Diagrama de flujo del procedimiento a seguir.....	26
Figura 12. Espectrofotómetro Shimadzu.....	27
Figura 13. Diagrama de la absorción de un haz de luz atravesando una cubeta de ancho b. ....	28
Figura 14. Esquema de funcionamiento básico de espectrofotómetro de doble haz. ....	28
Figura 15. Gráfica de Arrhenius de la reducción de Dióxido de Nitrógeno a Monóxido de nitrógeno. ....	31
Figura 16. Bloque resultante de la fusión.....	32
Figura 17. Esquema de funcionamiento de Melt Spinner. ....	33
Figura 18. Morfología de las partículas de Mn-Al. Imagen SEM. ....	35
Figura 19. Morfología de la superficie de las partículas de Mn-Al. Imagen SEM. ...	35
Figura 20. Histograma del tamaño de partícula en las muestras de polvo de aleación Mn-Al. ....	36
Figura 21. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva obtenido en el microscopio electrónico.....	37
Figura 22. Espectro de difracción de rayos X. El pico principal, remarcado en la figura, tiene una gran anchura indicativa de un tamaño cristalino del orden de los nanómetros. ....	38



Figura 23. Recta de calibración de Agua residual urbana 580nm.....	40
Figura 24. Relación entre absorbancia y Longitud de onda a 25°C. ....	41
Figura 25. Curvas de evolución de la concentración de cromóforos en aguas residuales urbanas.....	43
Figura 26. Modelo de regresión de Arrhenius de agua residual textil. ....	44
Figura 27. Recta de calibración de Agua residual textil 580nm. ....	45
Figura 28. Relación entre absorbancia y longitud de onda a 25°C. ....	46
Figura 29. Curvas de evolución de la concentración de cromóforos en aguas residuales textiles. ....	47
Figura 30. Modelo de regresión de Arrhenius de agua residual urbana. ....	48
Figura 31. Instrucciones gráficas para el análisis de la decoloración de aguas residuales. ....	52

**Índice de tablas.**

Tabla 1. Tipos de contaminantes característicos de los efluentes de aguas residuales procedentes de industrias textiles. ....	12
Tabla 2. Diferentes aplicaciones de las nanopartículas. ....	16
Tabla 3. Porcentajes atómicos deseados y masas de los distintos elementos utilizadas para producir las muestras de Zr-Ti-Al.....	32
Tabla 4. Características de la cámara de la rueda de producción de cintas y resultados. ....	33
Tabla 5. Temperaturas de punto de fusión. ....	34
Tabla 6. Masa de los elementos para la molienda.....	34
Tabla 7. Condiciones en la que trabaja la máquina de molienda.....	34
Tabla 8. Concentraciones de agua residual utilizadas para calibrar.....	39
Tabla 9. Absorbancias obtenidas mediante espectrofotómetro a 580nm de agua residual urbana. ....	42
Tabla 10. Constantes cinéticas para la decoloración de agua residual urbanas. ..	43
Tabla 11. Absorbancias obtenidas mediante espectrofotómetro a 580nm de agua residual textil.....	46
Tabla 12. Constantes cinéticas para la decoloración de agua residual textil. ....	47
Tabla 13. Concentración, Absorbancias, Ecuación de la recta y R de agua residual. ....	53
Tabla 14. Absorbancias obtenidas mediante espectrofotómetro a 500nm de agua residual textil. ....	53
Tabla 15. Concentraciones obtenidas a 500nm de agua residual textil. ....	53
Tabla 16. Constantes cinéticas para la decoloración de agua residual textil. ....	54
Tabla 17. Concentración, Absorbancias, Ecuación de la recta y R de agua residual de industrias textiles .....	54
Tabla 18. Absorbancias obtenidas mediante espectrofotómetro a 500nm de agua residual urbana. ....	54
Tabla 19. Concentraciones obtenidas a 500nm de agua residual urbana. ....	55
Tabla 20. Constantes del modelo de regresión del gráfico de Arrhenius.....	55
Tabla 21. Energía de activación resultante de cada temperatura de agua residual textil. ....	55

# 1 INTRODUCCIÓN

## 1.1 Recursos hídricos

En la actualidad los recursos hídricos son un bien cada vez más escaso, la presión de la actividad humana provoca un aumento constante de la demanda de este recurso limitado y, por lo tanto, se hace indispensable su uso racional. Su descontaminación, depuración y reutilización son actividades clave para disponer de recursos hídricos para las generaciones venideras. (1)

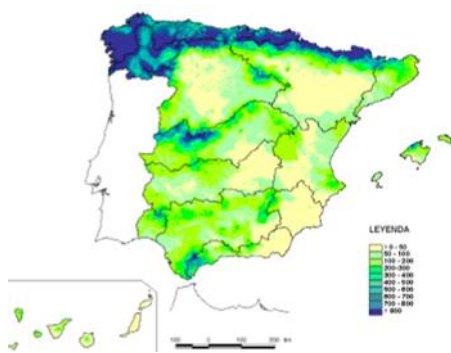


Figura 1. Pluviometría 1940-2000. (2)

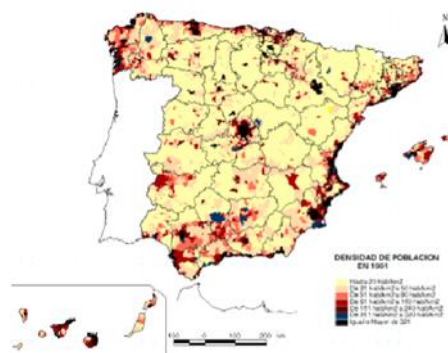


Figura 2. Densidad Demográfica 2000. (3)

Como se puede ver en la figura 1 en el territorio del estado español, a excepción de la vertiente cantábrica y atlántica norte, es un área especialmente sensible a la falta de agua, debida principalmente al pequeño tamaño de las cuencas, la escasa e irregular pluviometría, la presión demográfica de la zona y la intensa actividad industrial y agraria (figura 2). Por lo tanto, el tratamiento de aguas residuales es un proceso indispensable para disminuir la presión hídrica sobre el territorio.

El tratamiento de aguas residuales es un proceso multisectorial, industrias como la agroalimentaria, la textil o la automovilística requieren de dichos tratamientos para cumplir con la normativa de vertido de aguas residuales.

## 1.2 Tipos de aguas residuales

Los tipos de aguas residuales comprenden desde aguas domésticas urbanas hasta residuos líquidos industriales o mineros, o las aguas que se mezclaron con las anteriores (aguas pluviales o naturales). Cada tipo de agua residual presenta unas propiedades de contaminación diferentes. Mientras que en las aguas urbanas la cantidad de impropios y restos orgánicos es importante, el agua de uso industrial depende del tipo de uso que se haya dado, por ejemplo, en la industria agroalimentaria la cantidad de Materia orgánica es muy alta mientras que la cantidad de impropios no es relevante, en cambio en la industria textil el mayor contaminante son las sustancias colorantes. Estas sustancias son compuestos químicos con grupos cromóforos en su estructura molecular. Es en este último tipo de agua residual industrial donde se centra este trabajo.

### 1.2.1 Agua residual de industria textil

La industria textil demanda una gran cantidad de agua para ejecutar los diferentes tratamientos que requieren las fibras, además del gran consumo de agua, sus efluentes contienen altas concentraciones de colorantes, contaminantes orgánicos refractarios, compuestos tóxicos, componentes inhibidores, tensioactivos, blanqueadores, además de impurezas y residuos de la materia prima. En la tabla 1 se detallan los tipos de impurezas y sustancias contaminantes típicas en aguas residuales de la industria textil.

Tabla 1. Tipos de contaminantes característicos de los efluentes de aguas residuales procedentes de industrias textiles. (4)

Tipo de contaminación	Ejemplos
Materias en suspensión (MES)	Fibras, tierra.
Materias flotantes	Aceites, tensioactivos.
Materia disuelta	Metales, nitrógeno, fosforo, disolventes.
Temperatura	Agua caliente
Turbidez	Colorantes, aceites.

### 1.2.2 Colorantes en los efluentes

Los colorantes son sustancias que cuando son aplicadas a un sustrato imparten color al mismo. Los colorantes son retenidos en el sustrato por absorción, retención mecánica, o por enlace iónico o covalente. Son usados comúnmente en textiles. Algunos son obtenidos de plantas y animales, mientras que otros se obtienen mediante síntesis química. Los responsables de las propiedades de color son los grupos cromóforos de las moléculas de colorante.

En las últimas décadas, la creciente demanda de colorantes en la industria textil ha mostrado un alto potencial contaminante. Se estima que alrededor del 10 al 15% de los colorantes se pierden en el efluente durante el proceso de teñido. La descarga de efluentes de colorantes sintéticos altamente coloreados puede ser muy perjudicial para los cursos de agua receptores, río o arroyo; lago o un ambiente marino, estuario, bahía o golfo, ya que estos colorantes en el agua pueden absorber fuertemente la luz solar, lo que disminuye la intensidad de la luz absorbida por las plantas de agua y la fotosíntesis del fitoplancton, y provocan la reducción de la oxigenación del agua. Además, la percepción pública de la calidad del agua se ve influenciada en gran medida por su color. La presencia de los colores no naturales es estéticamente desagradable y tiende a asociarse con la contaminación. Además, los colorantes utilizados en la industria textil pueden ser tóxicos para los organismos acuáticos y pueden ser resistentes a la degradación biológica natural.

El grupo cromóforo (del griego portador de color) es un grupo funcional tal como  $\text{C}=\text{C}$ -,  $\text{-N}=\text{N-}$  (grupo azo) y anillos aromáticos con bastantes electrones en orbitales que dan origen al color que observamos. El cromóforo es por si solo el responsable del color. Las estructuras químicas más importantes aparecen en la figura 3 y los sistemas cromóforos más importantes son:

- Cromóforos etilenos:  $\text{Ar}-(\text{CH}=\text{CH})_n\text{-Ar}$ ; ( $n \geq 4$ )
- Cromóforos azo:  $\text{-R-N}=\text{N-R}$
- Cromóforos aromáticos:

- Derivados del trifenilmetano:  $[\text{Ar}_3\text{CH}]$
- Derivados de la antraquinona.
- Ftalocianinas.
- Derivados heteroaromáticos.

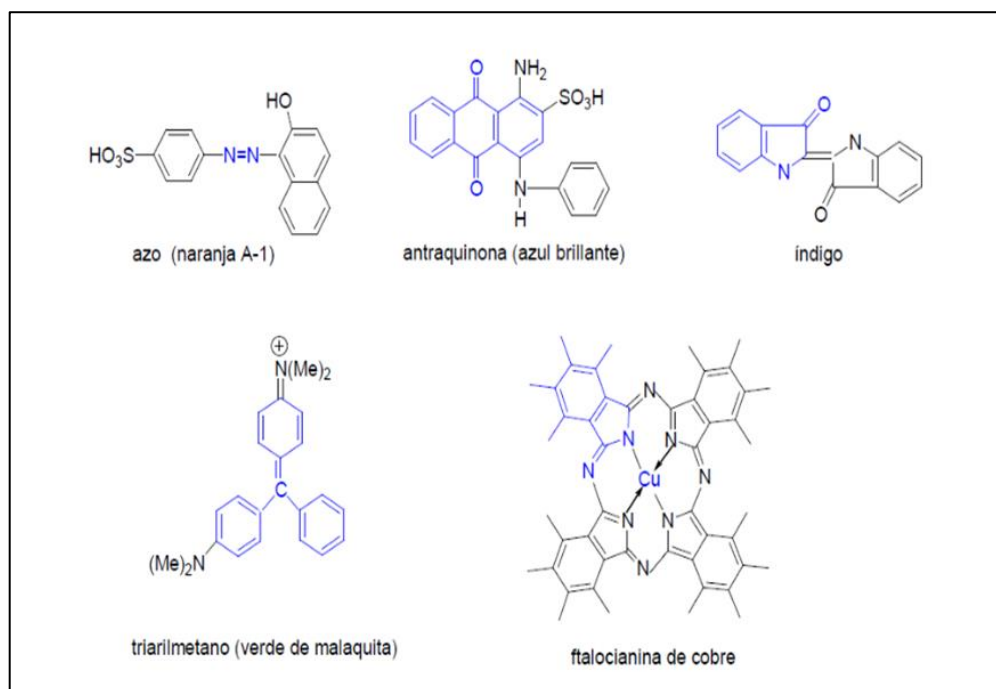


Figura 3. Estructura química de diferentes ejemplos de grupos cromóforos. (5)

Las moléculas que tienen un grupo cromóforo pueden actuar como colorantes. Los dos tipos de colorantes industriales más importantes son los azoicos y los antraquinónicos, aunque hay otros como los colorantes indólicos y de ftalocianina.

### 1.2.3 Colorantes azoicos (35% del total)

Los colorantes azoicos son los más consumidos y se caracterizan por la presencia de un grupo azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) en la molécula que une, al menos, dos anillos aromáticos. El grupo azo tiene 6 electrones "móviles" (deslocalizados) que a su vez están deslocalizados con los anillos aromáticos adyacentes. Todos los compuestos azoicos son coloreados pero no todos son útiles como colorantes.

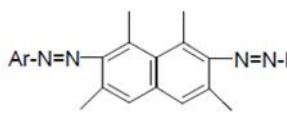
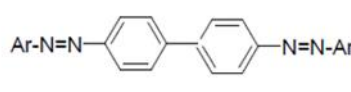
Grupos azo	Color
<b>monoazo:</b>	
Alquilo-N=N-alquilo	Anaranjado claro
Alquilo-N=N-arilo	Amarillo
Arilo-N=N-arilo	Rojo anaranjado
<b>Bisazo:</b>	
	{ Café Azul Negro
	
<b>Trisazo:</b>	
Ar-N=N-arilo-N=N-arilo-N=N-Ar	café-azul verdoso

Figura 4. Estructuras químicas Grupo Azo. (6)

Los azoderivados se utilizan como pigmentos en el conjunto de tonalidades del amarillo a rojo. En la figura 4 se muestran los cromóforos azo de mayor importancia comercial, donde se observa como un aumento en el número de grupos azo desplaza el color a tonos oscuros, verdes, azules y negros.

### 1.3 Procesos de decoloración de compuestos azo.

Hay diversas técnicas destinadas a la eliminación de partículas o sustancias de naturaleza xenobiótica como los colorantes azoicos, pero presentan diversos problemas. Por una parte la estabilidad y la naturaleza de las partículas xenbióticas no permiten en muchos casos su degradación total, mientras que por otra los procesos son lentos (6) y económicamente costosos. Las técnicas más utilizadas son (7): Coagulación, Floculación, Adsorción con carbón activo, Tecnologías de membrana y Tratamientos con ozono.

Pero todos estos procesos presentan diversos problemas como altos costes económicos y energéticos, requieren de procesos complementarios, agua de rechazo a tratar y costosos mantenimientos.

## 1.4 Micropartículas

### 1.4.1 Introducción a las micropartículas.

El uso de micropartículas e incluso nanopartículas se remonta al siglo IX antes de la nuestra era en Mesopotamia (8), donde las utilizaban para generar un efecto resplandeciente en las cerámicas. Pero es en la actualidad donde el estudio de este tipo de partículas tiene más importancia. Las propiedades de las micropartículas hacen que se utilicen en múltiples aplicaciones como las industrias textiles, cosméticas, pinturas medicina, remediación ambiental, electrónica y agricultura (tabla 2).

Tabla 2. Diferentes aplicaciones de las nanopartículas. (9)

Fuente	Tipo de nanopartícula	Cantidades utilizadas en toneladas	Usos/Aplicación
Metales y metales alcalinotérreos	Ag	Alta	Antimicrobiano, pinturas, revestimientos, uso médico, Embalaje de alimentos
	Fe	Alta	Tratamiento de aguas
	Metales grupo del platino	Alta	Catalisis
	Sn	Desconocido	Pinturas
	Al	Alto	Revestimiento/enchapado metálico
	Cu	Desconocido	Microelectrónica
	Zr	Alta	
	Se	Bajo	Nutraceuticos, Suplemento de Salud.
	Ca	Bajo	Nutraceuticos, Suplemento de Salud.
	Mg	Bajo	Nutraceuticos, Suplemento de Salud.
Óxidos metálicos	TiO <sub>2</sub>	Alta	Cosméticos, pinturas, revestimientos.
	ZnO	Bajo	Cosméticos, pinturas, revestimientos.
	CeO <sub>2</sub>	Alta	Catalizador de combustible.
	SiO <sub>2</sub>	Alta	Pintura, revestimientos.
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bajo	Substratos ligados, pinturas.
Materiales de carbón	Carbón negro	Alta	Substratos ligados.
	Nanotubos de Carbón	Medio-alto	Utilizado en diversos en material de compuesto.
	Fullerenos(C60-C80)	Medio-alto	Uso médico y en cosméticos.
Miscelania	Nanoarcilla	Alta	Embalaje plástico.
	Cerámica	Alta	Revestimientos.
	Puntos cuánticos	Bajo	Diferentes composiciones.
	Nanopartículas orgánicas	Bajo	Vitaminas, porta medicinas y cosméticos, aditivos alimenticios e ingredientes.

La principal característica de las micropartículas es su gran superficie específica, esto les otorga unas propiedades físicas y químicas particulares que con una superficie específica menor no tendrían.



### Propiedades de micropartículas

Modificación del comportamiento termodinámico: Debido a su gran superficie específica necesitan menos energía para el movimiento de átomos en superficie y menos energía para vencer las fuerzas intermoleculares de atracción. Esto puede modificar propiedades termodinámicas como la temperatura de fusión.

Catalización de reacciones: Su elevada reactividad química es consecuencia de su elevada superficie específica y del importante número de átomos en la superficie.

### Morfología

Las micropartículas se pueden clasificar dependiendo de la estructura a escala atómica en partículas cristalinas, nanocristalinas o amorfas. Si la estructura atómica interna de las partículas es cristalina, los átomos son empaquetados de manera ordenada y con patrones de repetición que se extienden en las tres dimensiones del espacio. Si la estructura interna es nanocristalina significa que las partículas estén compuestas de múltiples cristales de tamaño nanométrico. En el caso de partículas amorfas los átomos no están empaquetados de manera ordenada ni con patrones de repetición, sino de manera aleatoria similar al empaquetamiento en el estado líquido (10).

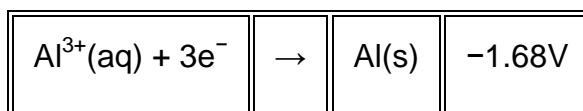
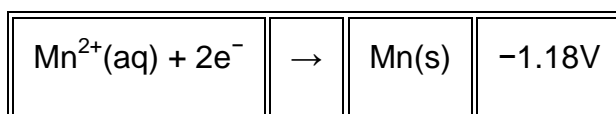
### Usos

En la actualidad se estudian y utilizan diferentes tipos de micro y nanopartículas en aplicaciones de tratamiento de aguas contaminadas. Algunos ejemplos son partículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  (11) activadas con luz o partículas de hierro que se han mostrado eficaces para degradación de contaminantes ambientales comunes como disolventes orgánicos clorados, organoclorados, plaguicidas y policlorobifenilos. Se ha determinado que el hierro metálico o de valencia cero ( $\text{Fe}^0$ ) es una material eficaz para la eliminación de una gran variedad de contaminantes orgánicos( 12, 13, 14, 15, 16).

### 1.4.2 Potencial de reducción.

La pareja redox formada por hierro en estado metálico ( $\text{Fe}^0$ ) y en disolución acuosa  $\text{Fe}^{2+}$  tiene un potencial de reducción estándar de  $-0,440 \text{ V}$ . Este potencial reductor  $\text{Fe}^0$  lo convierte en un agente reductor para muchas sustancias redox-lábiles, incluyendo iones de hidrogeno, carbonato, sulfatos, nitratos y oxígeno. Las partículas con enlaces Azo pueden ser reducidas por el hierro, ya que la reducción del grupo cromóforo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) es termodinámicamente favorable (17). Diferentes estudios han caracterizado el efecto del tamaño de partícula o la posibilidad de reutilización de las partículas. La reacción de degradación del colorante azo se inicia por la corrosión de los metales cero-valentes como hierro o manganeso. Los electrones derivados del metal son capturados por protones para producir hidrogeno que en presencia del catalizador metal hidrogenante proporciona hidruro metálico. El hidruro metálico reacciona mediante la sustitución nucleofílica aromática con compuestos diana para producir los productos reducidos correspondientes (18).

Como ya se ha comentado con anterioridad la idea de este trabajo es estudiar la degradación de colorantes orgánicos mediante partículas de manganeso y aluminio. En comparación con el hierro el manganeso y el aluminio presentan un rendimiento superior, ambos presentan un potencial reductor más alto que el hierro. Mientras que el hierro presenta un potencial reductor de  $0.44\text{V}$ , el del manganeso es de  $1.18\text{V}$  y el del aluminio es del  $1.68\text{V}$ .



La utilización de partículas de Mn-Al ha sido probada con anterioridad. Se ha demostrado una alta eficiencia en la degradación de los colorantes azo Reactive Black 5 y Orange II (19, 20). En este trabajo presentamos el resultado de unos

primeros ensayos de utilización de éste tipo de partículas para el tratamiento de efluentes reales de una industria textil i de aguas residuales urbanas.

## 2 OBJETIVOS

---

El objetivo general de este TFG es evaluar y comparar la capacidad de decoloración que tienen las micropartículas para aguas residuales industriales y residuales urbanas.

Estudiaremos la cinética de decoloración utilizando micropartículas de manganeso y aluminio. Las muestras de agua residual industrial proceden de industrias textiles de Girona y han sido proporcionadas por la Universitat de Girona.

Los objetivos concretos de este trabajo son:

- Producir partículas metálicas para su aplicación en el tratamiento de aguas.
- Describir la cinética de decoloración provocada por la adición de las partículas metálicas en las muestras de aguas residuales.
- Comprobar el proceso de decoloración, confirmar que se produce en la muestra de agua residual textil y residual urbana además de estudiar el efecto de la temperatura.

### 3 MATERIAL Y MÉTODOS

La secuencia experimental es sencilla y, tal como se resume en la figura 5, se compone de los pasos siguientes:

- Producción de micropartículas metálicas de aleaciones con la composición y estructura deseada.
- Caracterización de las micropartículas obtenidas.
- Experimentos de decoloración.



Figura 5. Secuenciación de procesos para obtener resultados de la decoloración de cromóforos.

#### 3.1 Producción de micropartículas

##### 3.1.1 Producción de aleaciones metálicas

Los equipos que utilizamos son un horno de fusión de arco (figura 6), un equipo de solidificación rápida por rueda fría (figura 7) y molinos de bolas metalúrgicos.



Figura 6. Horno de arco eléctrico. Archivo propio.



Figura 7. Cámara de presión de la rueda producción de cintas. Archivo propio.

En el horno, mediante el arco eléctrico que incide sobre el material, realizamos la fusión y la obtención de la aleación mezclando las proporciones deseadas de los

distintos elementos. Una vez hemos repetido 3 veces el proceso de fusión obtenemos bloques homogéneos de material fusionado.

El material fusionado se coloca en la cámara de la rueda fría para la producción de cintas, dentro de un crisol de sílice. Una vez colocado el crisol en su posición este queda envuelto en una bobina refrigerada, la cual aplica inducción electromagnética, provocando un calentamiento del metal. Cuando se aplica una presión en el interior del crisol el metal fundido cae sobre una rueda giratoria de cobre, produciendo cintas metálicas.

En el caso de haber tenido éxito en la obtención de cintas, lograremos aleaciones amorfas o vidrios metálicos, con una estructura desordenada a escala atómica similar a la esperada en el estado líquido, o aleaciones nanocristalinas. Esto se produce porque la velocidad de enfriamiento es muy rápida, debido a la gran conducción térmica de la rueda de cobre, que provoca que los átomos de las aleaciones metálicas no sean capaces de organizarse en estado cristalino.

### 3.1.2 Síntesis de micropartículas

Una vez hemos obtenido las cintas, las rompemos con unas pinzas en trozos más pequeños, de esta manera las podemos utilizar en el molino de bolas. Este molino triturará las cintas convirtiéndolas en polvo, de esta manera aumentamos su superficie específica y por lo tanto su área de actuación.

Para triturar las cintas se utilizó el Molino triturador de bolas “Retsch 400/2” (Figura 8) que se encuentra en la Universitat de Girona (UdG). La muestra es molida gracias a los choques de alta energía de las bolas de molienda e igualmente por fricción entre las bolas de molienda y las paredes del tazón de molienda.



Figura 8. Molino triturador de bolas. Retsch 400/2. Archivo propio.

El molino triturador (figura 8) se hizo funcionar a 450 rpm durante 20 h en atmósfera de gas argón para evitar la oxidación.

### 3.1.3 Caracterización de cintas y micropartículas

Mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM), modelo Zeiss Neon40 (Figura 9), determinamos la morfología de las partículas, la composición de las cintas y las micropartículas y la distribución de tamaño de las micropartículas procedentes de la molienda. La distribución de tamaño de partícula y el diámetro medio de partícula se midió a partir de las imágenes de SEM con la ayuda del programa Image J.

El SEM es un tipo de microscopio electrónico que produce imágenes de una muestra mediante el escaneo con un haz enfocado de electrones. Los electrones interactúan con los átomos de la muestra, y se recoge el haz reflejado de electrones. El SEM puede lograr aumentos superiores a 50.000.



Figura 9. microscopio electrónico de barrido Zeiss Neon40. Archivo propio.

Como nuestras muestras son metálicas, no es necesario aplicar una pátina conductiva de carbón en polvo como en el caso de muestras no conductoras.

La estructura atómica y molecular de un cristal se identifica mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD). Cuando un haz de rayos X incide sobre un material sólido, este haz se difracta en todas las direcciones. La difracción se produce cuando una onda se encuentra con una serie de obstáculos espaciados regularmente que son capaces de dispersar la onda y tienen separaciones que son comparables en magnitud a la longitud de onda incidente.

El diagrama XRD muestra la relación entre la intensidad de los rayos X recibidos y el correspondiente ángulo de difracción. Una muestra cristalina presenta planos cristalinos que tienen diferentes distancias interplanares y orientaciones. El espectro de difracción cristalino se caracteriza por picos de intensidad en ciertos ángulos. En su lugar, una muestra amorfa no tiene estructura de largo alcance o planos cristalinos y no muestra reflexiones bien definidas sino más bien picos anchos típicos de líquidos, vidrios y materiales amorfos.

Los equipos de SEM y XRD utilizados en este trabajo están en el Centro de Investigación en Nanoingeniería (CRnE) de la UPC.



## 3.2 Experimentos de degradación de colorantes

### 3.2.1 Muestras de aguas residuales y diseño de los experimentos

Las muestras que utilizaremos para evaluar la degradación de los cromóforos (Figura 10) proceden de una EDAR, Estación Depuradora de Aguas Residuales, a partir de ahora la llamaremos “Agua residual urbana” y de una depuradora de tratamiento de aguas de una industria textil a esta la llamaremos “Agua residual textil”. Además, también disponemos de unos polvos de colorante industrial, que utilizaremos para producir soluciones acuosas coloreadas con la intención de replicar las propiedades de las muestras reales. Todas las muestras han sido proporcionadas por el Dr. Joan Josep Suñol de la UdG.



Figura 10. Muestra de aguas residuales. A la izquierda agua residual de EDAR, a la derecha Agua residual industria textil. Archivo propio.

### Secuencia de los experimentos de degradación de cromóforos

En la figura 11 se resume el proceso experimental para monitorizar las reacciones de decoloración. Toda la reacción se realiza en agitación para mantener las partículas metálicas en suspensión. Antes de analizar las muestras de solución, las partículas se separan mediante filtrado.



Figura 11. Diagrama de flujo del procedimiento a seguir.

### Diseño de los experimentos de degradación de cromóforos

Una vez tenemos las micropartículas molidas. Diseñamos los experimentos de degradación de colorantes. Para la degradación de los cromóforos necesitamos ajustar la muestra, de esta manera podremos evaluar la evolución de la degradación a diferentes temperaturas y valores de pH. Cada evaluación se realizará sobre 20 ml de aguas residuales y utilizando 0.05 g de micropartículas degradantes de cromóforos. En las muestras de control no se añaden micropartículas degradantes.

En los métodos de control de análisis de muestras la primera percepción de las muestras es un estímulo sensorial, en algunos casos las muestras presentaran cambios que podremos notar olfativamente, en otros casos la muestra puede presentar cambios visuales, en el caso de la decoloración de compuestos azo una primera valoración visual nos permitirá evaluar el proceso de degradación. Es recomendable realizar este control visual periódicamente a lo largo del proceso de decoloración. Simultáneamente se deben ir tomando las muestras en cada periodo de tiempo establecido en el protocolo de actuación del experimento para analizarlas con el espectrofotómetro.

### 3.2.2 Espectrofotómetro

El espectrofotómetro es una herramienta que realiza la medición de la cantidad de energía radiante que absorbe o transmite una muestra en función de la longitud de onda. La disminución o el aumento de la energía radiante nos indicarán la variación de la concentración de cromóforos, y por lo tanto si se produce la degradación de las moléculas contaminantes.



Figura 12. Espectrofotómetro Shimadzu. (21)

Analizando las muestras a cada paso de tiempo podremos calcular la cinética de la reacción de degradación.

#### Ley de Lambert y Beer

La Ley de Lambert y Beer es la base con la que trabaja el espectrofotómetro. Wilhel Beer y Johann Lambert propusieron que la absorbancia de una muestra a determinada longitud de onda depende de la cantidad de especie absorbente con la que se encuentra la luz al pasar por la muestra, por lo tanto, relaciona el grado de intensidad de luz entrante absorbida por el medio con la concentración de las especies químicas responsables de dicha absorción (figura 13). La relación entre la intensidad de luz entrante,  $I_0$ , y la intensidad saliente,  $I_1$ , puede expresarse a través de las siguientes relaciones, siendo  $A$  la absorbancia y  $T$  la transmitancia (ecuación 1).

$$T = \frac{I_1}{I_0} = 10^{-A}, \quad A = -\log_{(10)} \frac{I_1}{I_0} = \log_{(10)} T$$

Ecuación 1. (22)

El espectrofotómetro utilizado en nuestro análisis es un Shimadzu UV-Visible: UV 2600 (Figura 12) de doble haz. El intervalo de longitud de onda es de 200nm a 1400nm. Utilizamos software UVProbe para tratar los datos obtenidos con el espectrofotómetro.

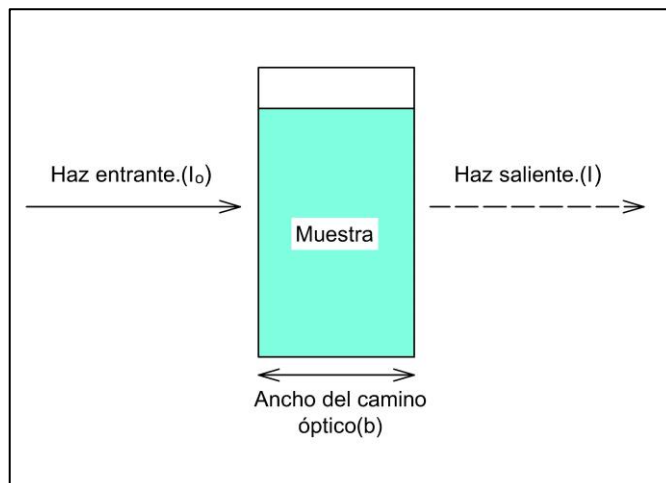


Figura 13. Diagrama de la absorción de un haz de luz atravesando una cubeta de ancho (b). Archivo propio.

El espectrofotómetro de doble haz divide la luz, un haz pasa a través de la celda de muestra y el otro pasa a través de una celda de referencia (Figura 14). El haz de muestra sirve para calcular la transmitancia mientras que el haz que atraviesa la celda de referencia sirve para compensar cualquier variación en la intensidad debido a la temperatura o el voltaje.

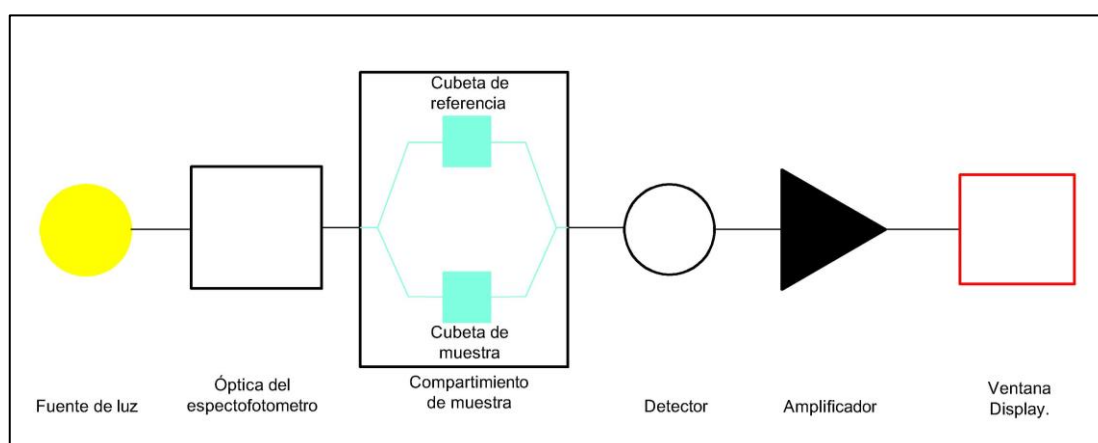


Figura 14. Esquema de funcionamiento básico de espectrofotómetro de doble haz. Archivo propio.

Donde la muestra de referencia es en nuestro caso agua destilada.

### 3.2.3 Análisis de los experimentos de espectrofotometría

#### Recta Patrón

La relación lineal que hay entre la concentración de moléculas contaminantes y la absorbancia medida permite obtener una recta patrón. El intervalo de longitudes de onda que establecemos en el espectrofotómetro es de 200 nm en un extremo y 900 nm en el otro, de esta manera abarcamos todo el espectro visible y ultravioletado dando un holgado margen en los extremos.

Para averiguar cómo afecta la degradación a la concentración de las moléculas debemos saber que absorbancia corresponde a cada concentración. Para esto debemos medir la absorbancia de soluciones con diferentes concentraciones. Una vez obtenidas todas las absorbancias a diferentes concentraciones obtendremos la recta patrón que nos servirá para transformar los datos de absorbancia a valores de concentración y, de este modo, poder seguir la evolución de la concentración de colorante con el paso del tiempo en los experimentos de decoloración.

#### Curvas de absorbancia

Una vez tenemos la recta patrón debemos analizar la absorbancia de la disolución tratada con micropartículas decolorantes tomando una muestra cada cierto tiempo a partir de la adición de partículas, monitorizando la evolución de la absorbancia con el paso del tiempo.

#### Análisis de cinética de primer orden

Una vez tenemos las absorbancias a los diferentes pasos de tiempo podremos determinar la cinética de la reacción. Supondremos una cinética de primer orden (ecuación 2)

$$C(t) = C_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Ecuación 2.

donde la  $C(t)$  es la concentración de moléculas contaminantes en función del tiempo,  $C_0$  la concentración inicial y  $\tau$  la constante de tiempo de la reacción que caracteriza la velocidad de esta. Este tiempo característico se podrá obtener de la pendiente del logaritmo de la concentración frente al tiempo.

### 3.2.4 La ecuación de Arrhenius y la Energía de activación

La ecuación de Arrhenius (ecuación 3) relaciona la constante de velocidad de una reacción química con la temperatura y la energía de activación.

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{E_a}{RT}}$$

Ecuación 3.

Donde  $\tau(T)$  es el tiempo característico a una temperatura  $T$  considerando una cinética de primer orden,  $\tau_0$  es un factor pre-exponencial,  $E_a$  la energía de activación y  $R$  la constante de los gases. La linealización de la ecuación de Arrhenius (ecuación 4) relaciona la inversa de la temperatura con el logaritmo la constante de tiempo de reacción

$$\log \tau = \log \tau_0 + \frac{E_a}{R \ln 10} \frac{1}{T}$$

Ecuación 4.

Esta linealización permite encontrar el valor de la energía de activación mediante una regresión lineal de los datos experimentales, construyendo el llamado gráfico de Arrhenius, donde las variables son la temperatura en Kelvin y el logaritmo de la constante de tiempo, o de su inversa,  $k = 1/\tau$ , la constante de velocidad de la reacción. La figura 15 muestra un ejemplo de gráfica de Arrhenius para el cálculo de la energía de activación de una reacción química.

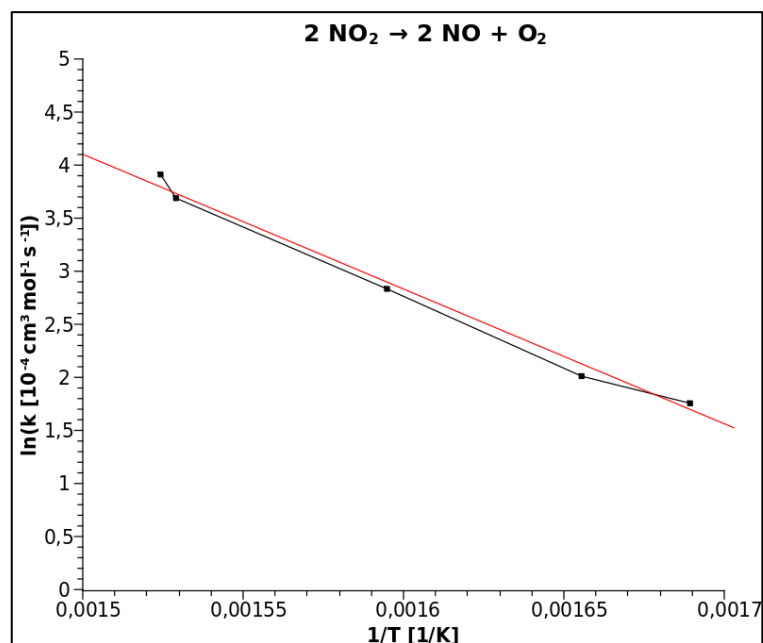


Figura 15. Gráfica de Arrhenius de la reducción de Dióxido de nitrógeno a Monóxido de nitrógeno.

Todos los ajustes, recta de regresión, modelo de Arrhenius, etc se han hecho con hoja de cálculo de Microsoft Excel.

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se expondrán los resultados de los diferentes experimentos realizados. El orden de exposición es desde el primer proceso ejecutado, producción de cintas, hasta los resultados de la degradación de cromóforos.

### 4.1 Resultados de la producción de partículas

#### 4.1.1 Producción de aleaciones Zr-Ti-Al

La primera fase del trabajo se dedicó a la producción de partículas de aleaciones con varios tipos de composiciones. Se empezó con una aleación de titanio, aluminio y zirconio que se descartó por su dificultad de producción. La composición de las muestras de esta primera aleación era

Tabla 3. Porcentajes atómicos deseados y masas de los distintos elementos utilizadas para producir las muestras de Zr-Ti-Al.

Muestra	% Zr	% Ti	% Al	Masa Zr(g)	Masa Ti(g)	Masa Al(g)	Masa total
1	50	30	20	2,79	0,87	0,33	3,99
2	50	30	20	1,4	0,45	0,16	2,01
3	30	20	50	0,76	2,16	1,07	3,99

Una vez se fusiona el material se obtiene un bloque (Figura 16).

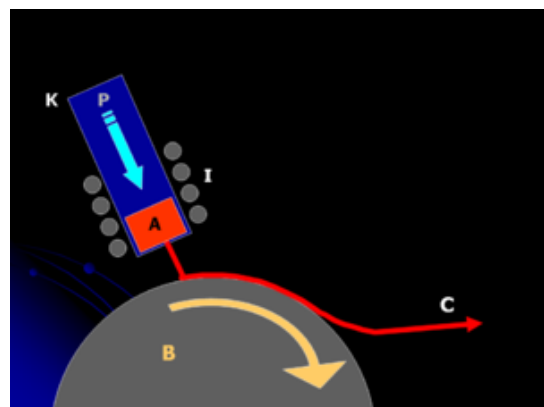


Figura 16. Bloque resultante de la fusión. Archivo propio.

Seguidamente colocamos el bloque en el crisol de Foucault que está sobre la rueda de producción de cintas. El crisol tiene un orificio en la parte inferior y se



calienta mediante unas bobinas de inducción hasta llegar a la temperatura de fusión, luego se le empuja por gas a presión sobre un tambor giratorio de cobre enfriándose a altísima velocidad y formando la cinta de material amorfo. La figura 17 es un esquema del funcionamiento rueda de producción de cintas.



Metal (A).

Crisol de Foucault (K)

Bobinas de inducción (I)

Cinta obtenida (C)

Gas a presión (P)

Tambor giratorio (B)

Figura 17. Esquema de funcionamiento de rueda de producción de cintas. (23)

Los resultados de la producción de cintas aparecen en la tabla 4.

Tabla 4. Características de la cámara de la rueda de producción de cintas y resultados.

Muestras	1	2	3	Resultado
Temp (°C)	1142	1201	1294	Negativo
Presión de la cámara(mbar)	400	400	400	Negativo
Presión de inyección(mbar)	800	800	800	Negativo

Se probaron diferentes parámetros de producción, incrementando la temperatura hasta los 1294°C siendo este valor el máximo alcanzado. Todos los resultados fueron negativos y no se consiguió una producción de cintas, lo único que obtuvimos fue la ruptura en los tres casos de los crisoles que contenían el bloque de la fusión. Observando las temperaturas de fusión de los tres elementos químicos (tabla 5), concluimos que la temperatura de fusión aplicada por inducción electromagnética de la rueda de producción de cintas es insuficiente.

Tabla 5. Temperaturas de punto de fusión. (24)

Elemento	Punto de fusión
Titanio	1668°C
Zirconio	1855°C
Aluminio	660°C

Con estos resultados decidimos cambiar los metales y la metodología de trabajo. Con el asesoramiento del tutor del TFG decidimos trabajar con Manganeso y Aluminio en polvo, produciendo la aleación Mn-Al directamente en el molino metalúrgico. Este proceso, conocido como aleación mecánica, resulta en polvo metálico formado por partículas de compuestos intermetálicos Mn-Al.

#### 4.1.2 Resultados de la molienda

Para producir las micropartículas a partir de los polvos de Aluminio y Manganeso utilizamos una masa de 50 g en unas proporciones de 30 at% de Al y 70 at% de Mn, para estas proporciones tenemos en cuenta que la pureza del Mn utilizado es del 99.95%.

Tabla 6. Masa de los elementos para la molienda.

Elementos	Masa
Mn <sub>30</sub>	20,01
Al <sub>70</sub>	29,99

Tabla 7. Condiciones en la que trabaja la máquina de molienda.

Características para molienda	
Tiempo de trabajo	24h
RPM	600 RPM
Atmosfera de trabajo	Argón

La cámara donde se realiza la molienda se llena de Argón para impedir la oxidación.

## 4.2 Caracterización de las micropartículas

### 4.2.1 Estudio de partículas mediante SEM

En las dos imágenes posteriores podemos ver la morfología de las partículas producidas en la figura 18 y una ampliación que permite visualizar las características de su superficie en la figura 19. Las micropartículas de aluminio y

manganeso, como se aprecia, tienen una gran área específica con superficies muy granuladas llenas de poros y rugosidades. Estos poros tienen tamaños del orden de las decenas de nanómetros.

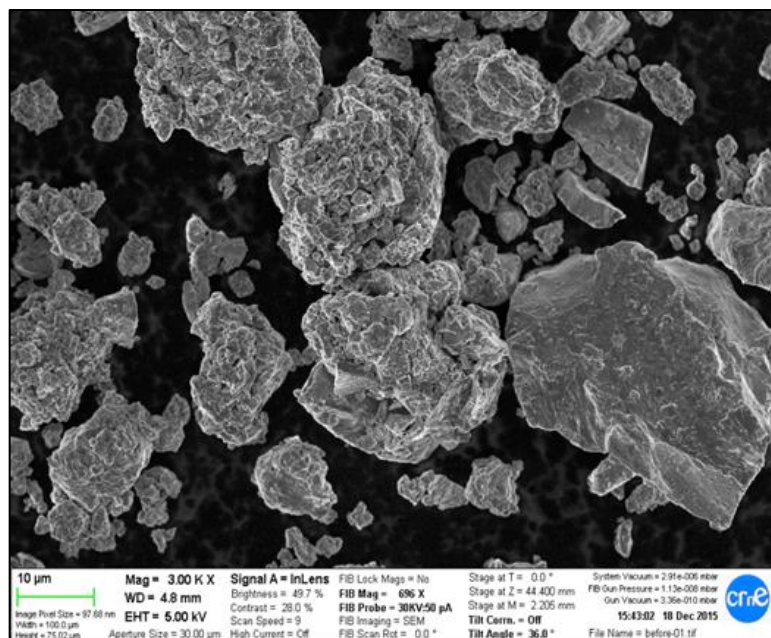


Figura 18. Morfología de las partículas de Mn-Al. Imagen SEM. Archivo propio.

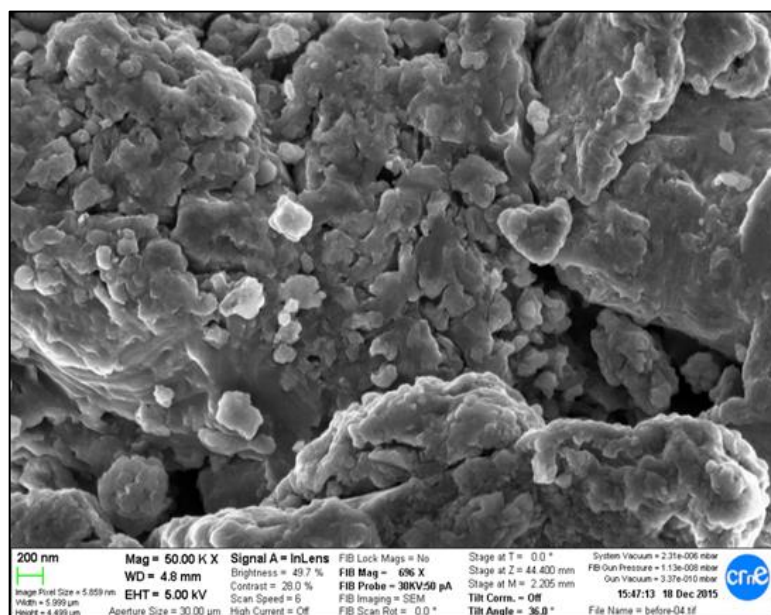


Figura 19. Morfología de la superficie de las partículas de Mn-Al. Imagen SEM. Archivo propio.

En el histograma de la Figura 20 se muestra la distribución de tamaños de las partículas, calculado a partir de las imágenes de microscopía electrónica, indicando el número de partículas de cada diámetro presentes en las muestras de polvo.

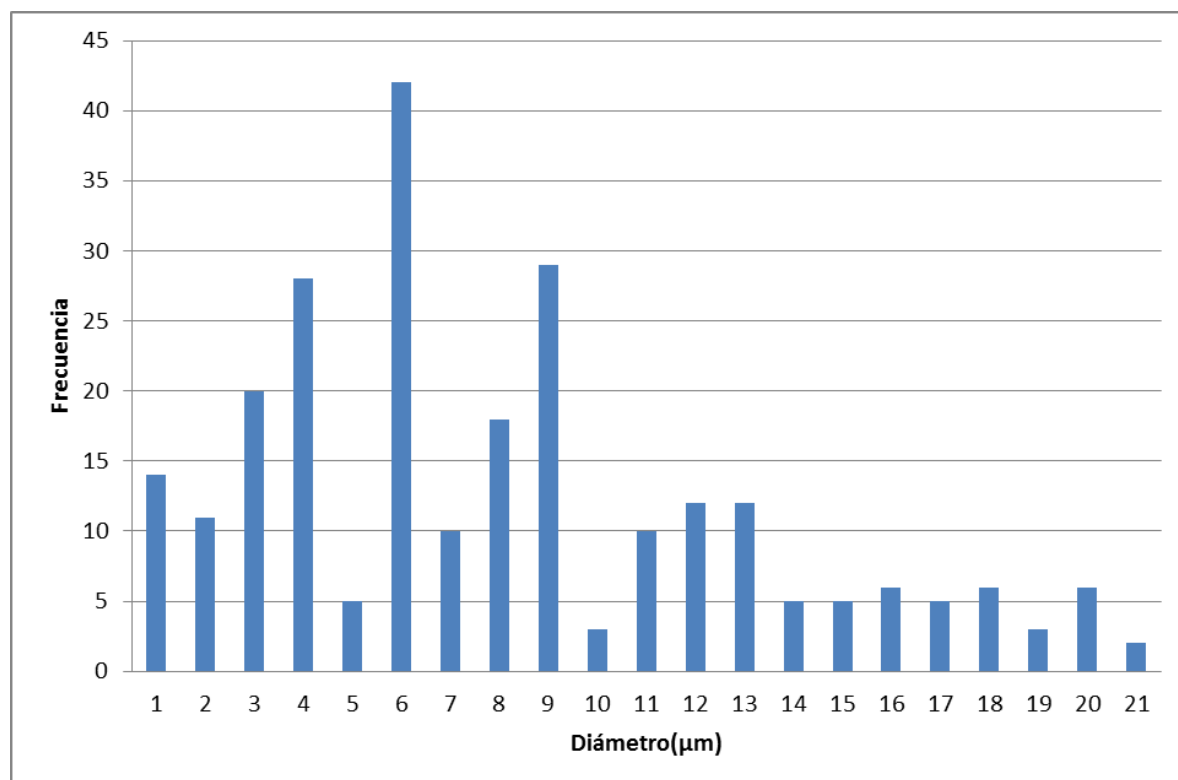


Figura 20. Histograma del tamaño de partícula en las muestras de polvo de aleación Mn-Al. Archivo propio.

El espectro de las energías de rayos X emitidas en el microscopio electrónico (análisis de fluorescencia por energía dispersiva) para las partículas de Aluminio-Manganeso se muestra en la Figura 21. El eje de abscisas corresponde a la energía de los rayos X emitidos por la muestra en unidades de kiloelectronvoltios, por su parte en el eje de ordenadas tenemos la intensidad o número de fotones detectados. En la gráfica vemos 3 picos correspondientes a la emisión de los átomos de manganeso y un pico correspondiente al aluminio, este resultado permite asegurar la obtención de la composición deseada (25). Además, también se observa la presencia de impurezas de carbono y oxígeno debido a oxidación superficial y a la posible adsorción de compuestos orgánicos durante la manipulación de las partículas

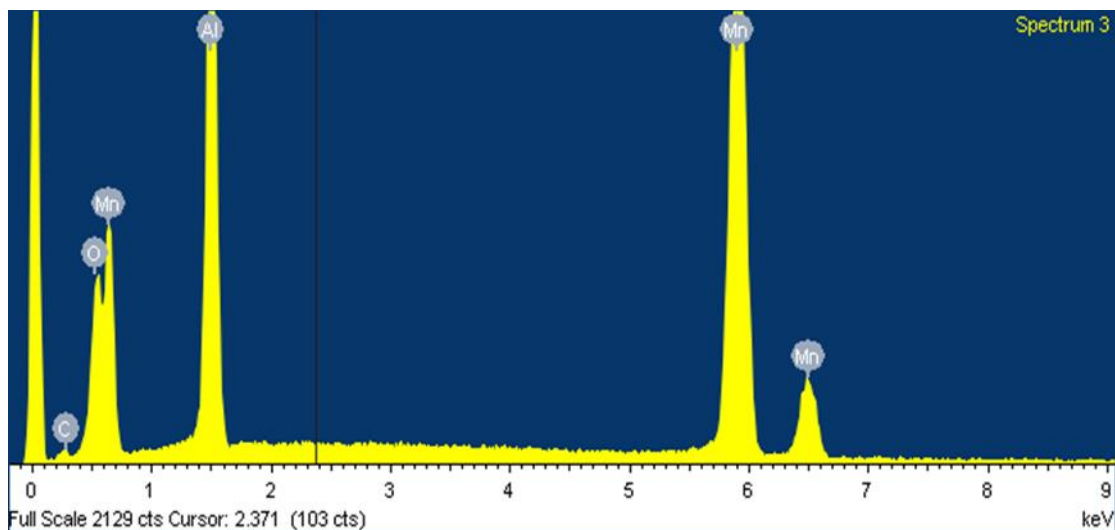


Figura 21. Espectro de fluorescencia de rayos X por energía dispersiva obtenido en el microscopio electrónico. Archivo propio.

La figura 22 muestra el resultado de la difracción de rayos X de las micropartículas de manganeso y aluminio. El espectro de difracción sólo muestra picos cristalinos. Esto indica que nuestras partículas son claramente cristalinas, sin embargo, la anchura de los picos indica un tamaño nanométrico de los granos cristalinos dentro de las micropartículas de polvo. Esta estructura nanocristalina suele ser menos reactiva que la estructura amorfa perseguida inicialmente con la producción de aleaciones Ti-Zr-Al. Aun así, el tamaño nanométrico de grano cristalino genera una gran cantidad de fronteras de grano produciendo que una importante fracción de los átomos del material se encuentren en redes cristalinas defectuosas y deformadas, lo cual disminuye la estabilidad del material y aumenta su reactividad respecto las aleaciones con estructura policristalina convencional.

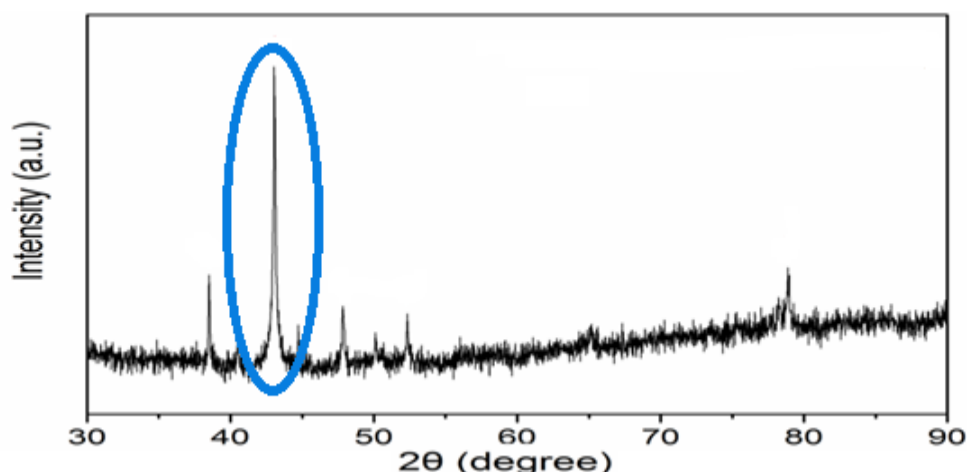


Figura 22. Espectro de difracción de rayos X. El pico principal, remarcado en la figura, tiene una gran anchura indicativa de un tamaño cristalino del orden de los nanómetros.

### 4.3 Resultados absorbancia

Como se ha dicho anteriormente, las pruebas de tratamiento de aguas con partículas de Manganese-Aluminio se realizaron en dos tipos de aguas, en aguas residuales procedentes de una industria textil gerundense y en muestras de agua residual urbanas procedentes de una EDAR.

Primero se realizó en ambos casos una recta patrón en varias longitudes de onda, es decir, una lectura de absorbancias de soluciones preparadas con varias concentraciones a diferentes longitudes de onda. Esto permite determinar la relación entre la absorbancia de la solución acuosa y la concentración de sustancias contaminantes, así como comprobar que la relación entre absorbancia y concentración de contaminantes es lineal para las longitudes de onda escogidas. Esta relación lineal es esperable en soluciones acuosas de colorantes con un patrón de absorción característico y picos de absorción bien definidos, pero no es evidente que tenga que cumplirse para aguas residuales reales, que son soluciones complejas con diversos tipos de contaminantes que pueden tener máximos de absorción en longitudes de onda diversas.

Posteriormente, se realizaron las pruebas de decoloración para cada tipo de agua residual, monitorizando la cinética de la reacción mediante la evolución de la

absorbancia en dos longitudes de onda escogidas. A continuación, se presentan los resultados obtenidos para cada tipo de muestra de agua.

#### 4.3.1 Agua residual urbana

##### Resultados de absorbancia para muestras disoluciones de agua residual de diferentes concentraciones

Para realizar la calibración utilizaremos concentraciones conocidas de la muestra problema, a continuación, mediante el espectrofotómetro sabemos la absorbancia que tiene cada concentración. Las disoluciones utilizadas, ver la Tabla 8, van desde un 100% de agua residual hasta un 5% de agua residual mezclada con agua destilada.

Tabla 8. Concentraciones de agua residual utilizadas para calibrar.

Conc(l/l)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	60	70	80	90	100
-----------	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

El espectro de absorbancia del agua residual urbana presenta una absorción de la luz en la mayor parte del espectro visible, con un pico poco definido de absorción desde 400 a 700 nm, como se puede ver en la curva obtenida para la solución inicial en la Figura 24. En la zona de longitudes de onda pequeñas también presenta una importante absorción que aumenta de forma continua hasta llegar a valores de absorción muy altos en la zona de luz ultravioleta. Para determinar la relación entre concentración de contaminantes con grupos cromóforos y la absorbancia se han probado dos longitudes de onda **500nm** y **580nm** en la zona de absorción.

En la Figura 23 se muestra la relación entre porcentaje de agua residual en las disoluciones preparadas con las concentraciones de la Tabla 8 y la absorbancia a 580 nm. Se puede apreciar que la relación es lineal, permitiendo relacionar las medidas de absorbancia a esta longitud de onda y la concentración de contaminantes con grupos cromóforas procedentes del agua residual.



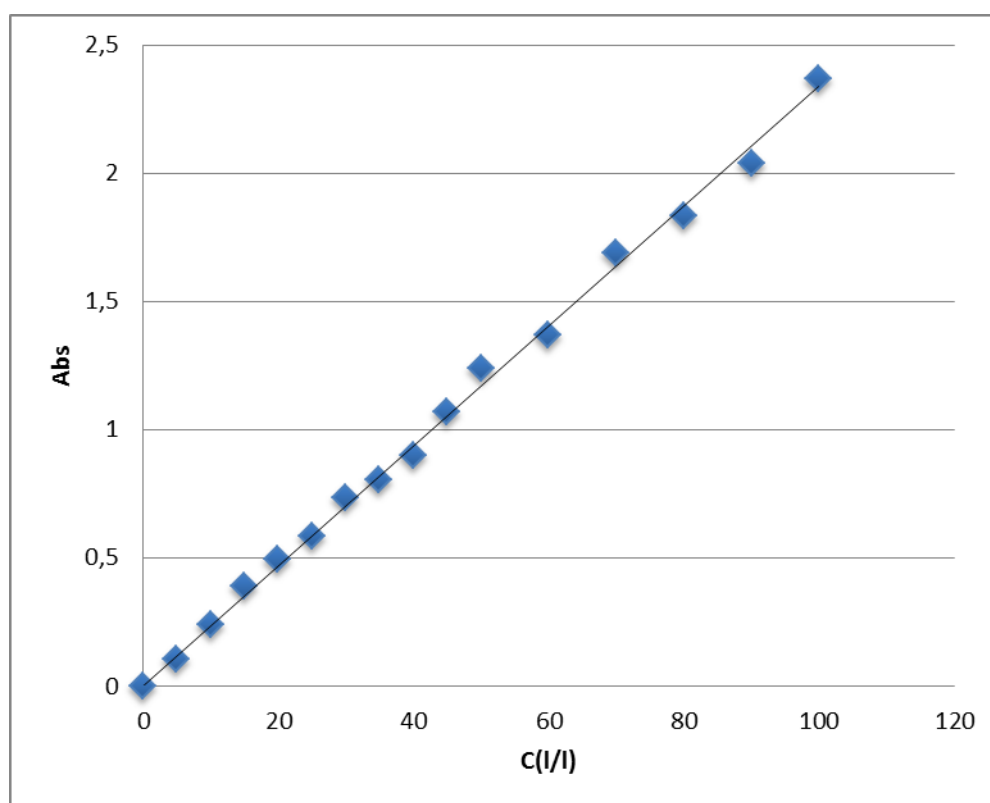


Figura 23. Recta de calibración de la absorbancia a partir de la concentración de Agua residual urbana a 580 nm.  $y=0.0234x$  ,  $R^2=0.9972$

La relación entre concentración (C) de agua residual y la absorbancia (Abs) en 500 nm también es lineal y se muestra en los apéndices. Para determinar la cinética de degradación de contaminantes se ha escogido utilizar una longitud de onda de 580 nm.

#### Resultados de absorbancia a 580 nm durante la degradación de contaminantes con grupos cromóforos

La Figura 24 es el resultado de las absorbancias obtenidas del espectrofotómetro a diferentes longitudes de onda. Para realizar los experimentos de decoloración se escogió como muestra inicial de agua residual previamente diluida al 8 %. El motivo de diluir la muestra es poder hacer experimentos con cantidades de muestra razonables y una cinética suficientemente rápida para hacer experimentos en un tiempo aceptable, ya que con esta concentración de agua residual inicial y añadiendo una dosis de 0.05 g de partículas de Manganeseo-



Aluminio por 20 ml de solución se obtienen reacciones de degradación con una duración del orden de 30 a 60 min, que pueden ser seguidas fácilmente en el laboratorio, en el caso que las concentraciones fueran mayores los tiempos de degradación se alargarían obteniendo tiempos de degradación de cromóforos de horas.

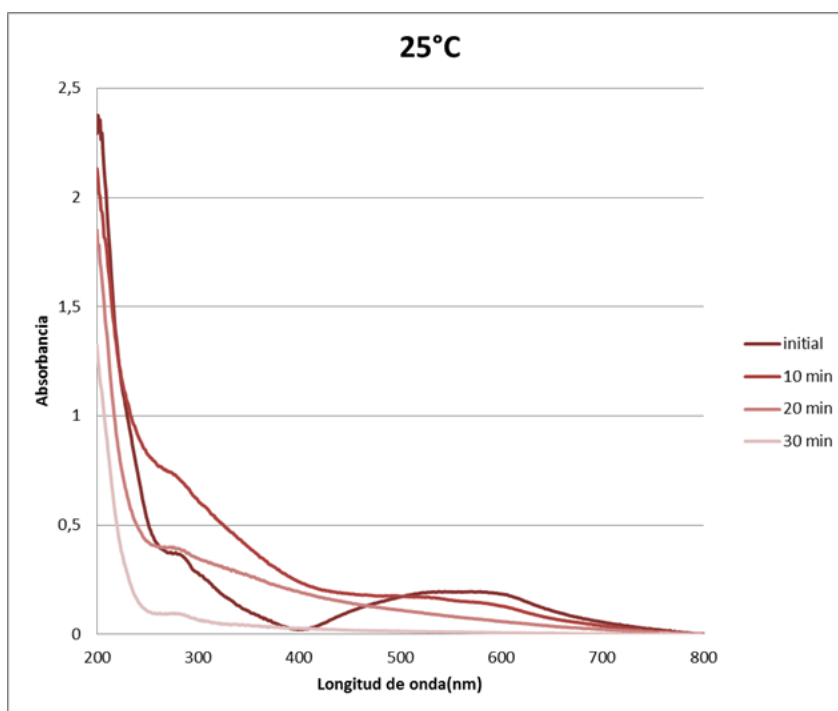


Figura 24. Relación entre absorbancia y Longitud de onda a 25°C de muestra de agua residual urbana.

Como se puede observar en la figura 24, el efecto de la adición de partículas Manganeseo-Aluminio provoca una disminución progresiva de la absorbancia en la zona de 450-650 nm. En las etapas intermedias de la reacción esta disminución en la zona 450-650 nm está acompañada de un aumento de la absorbancia en la zona 250-450 nm. Esto podría ser consecuencia de la aparición de productos de degradación de los contaminantes iniciales, estos productos absorberían la luz en este rango de longitudes de onda. Al final de la reacción la absorbancia baja en todo el espectro, indicando que los productos intermedios también son degradados o adsorbidos por las partículas metálicas. Obviamente, sería necesario un análisis químico más detallado para confirmar este proceso de reacción, así como para determinar qué especies químicas concretas aparecen y desaparecen durante la reacción.

La medida de las absorbancias en función del tiempo a intervalos regulares permite determinar la cinética de la reacción de degradación de contaminantes. En la Tabla 9 se presentan los valores de absorbancia en función del tiempo para los experimentos de decoloración realizados a varias temperaturas, desde 25 °C a 50 °C. Una vez tenemos la recta patrón medimos las absorbancias de las muestras problema con el espectrofotómetro a diferentes temperaturas y tomando muestras con el paso del tiempo.

Tabla 9. Absorbancias obtenidas mediante espectrofotómetro a 580nm de agua residual urbana.

Tiempo(min)	0	5	10	15	20	25	30
<b>Abs(25°C)</b>	0,195	0,105	0,145	0,120	0,069	0,011	0,009
<b>Abs (30°C)</b>	0,195	0,110	0,065	0,010	0,007	0,004	0,002
<b>Abs (35°C)</b>	0,195	0,150	0,116	0,007	0,005	0,003	0,003
<b>Abs (40°C)</b>	0,195	0,121	0,065	0,007	0,004	0,001	0,000
<b>Abs (50°C)</b>	0,195	0,090	0,008	0,006	0,004	0,002	0,000

A partir de los resultados de la Tabla 9 y la recta de calibración podemos ajustar una cinética de primer orden (Ecuación 2) a los datos experimentales y obtener el tiempo característico de la reacción a cada temperatura. En la Figura 25 se muestran los ajustes obtenidos para las diferentes temperaturas, donde se observa claramente la disminución del tiempo de reacción en función de la temperatura.

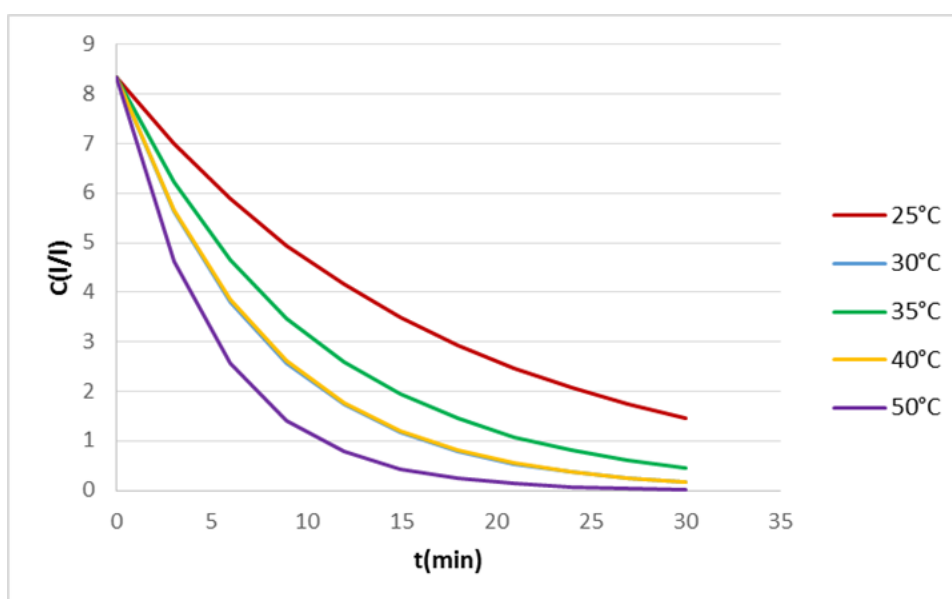


Figura 25. Curvas de evolución de la concentración de cromóforos en aguas residuales urbanas.

En la Tabla 10, se muestran los valores de  $\tau$  obtenidos para cada temperatura y los cálculos de  $\log(\tau)$  que es la recta tangente de mayor pendiente de la curva a cada temperatura de análisis y la inversa de la temperatura  $1/T$  para construir la gráfica de Arrhenius.

Tabla 10. Constantes cinéticas para la decoloración de agua residual urbanas.

T(°C)	T(K)	$\tau$	$\log \tau$	$1/T$
25	298,15	17,25	1,2368	0,0034
30	303,15	7,660	0,8842	0,0033
35	308,15	10,29	1,0124	0,0032
40	313,15	7,790	0,8915	0,0032
50	323,15	5,081	0,7059	0,0031

La Figura 26 muestra la gráfica de Arrhenius y el resultado de la regresión lineal que permite el cálculo de la energía de activación de la reacción de decoloración.

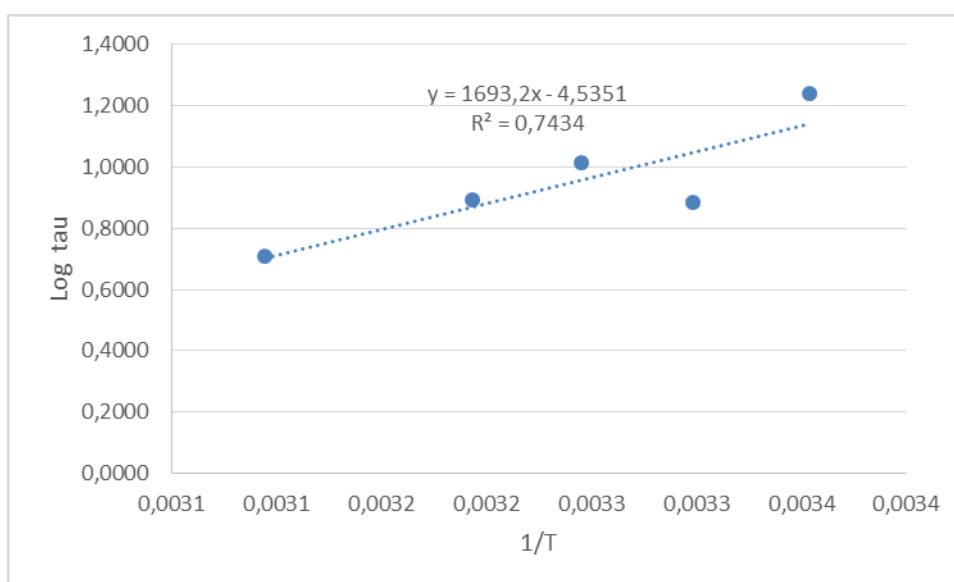


Figura 26. Modelo de regresión de Arrhenius de agua residual urbana.

La energía de activación determinada tiene un valor de **32,42 kJ K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>**.

En el Anexo II se muestran los resultados del agua residual urbana a 500nm, los resultados dan lugar a las mismas conclusiones.

#### 4.3.2 Agua residual textil

Realizamos el mismo procedimiento que en el agua residual urbana para obtener los resultados en el caso del agua residual textil.

##### Resultados de absorbancia para muestras disoluciones de agua residual de diferentes concentraciones

El procedimiento para realizar la recta de calibración (figura 27) para el agua residual textil es el mismo que para la residual urbana, se han utilizado los mismos porcentajes de disolución y longitud de onda, el resultado es también una relación prácticamente lineal con un resultado de la recta de regresión ligeramente inferior al caso anterior.

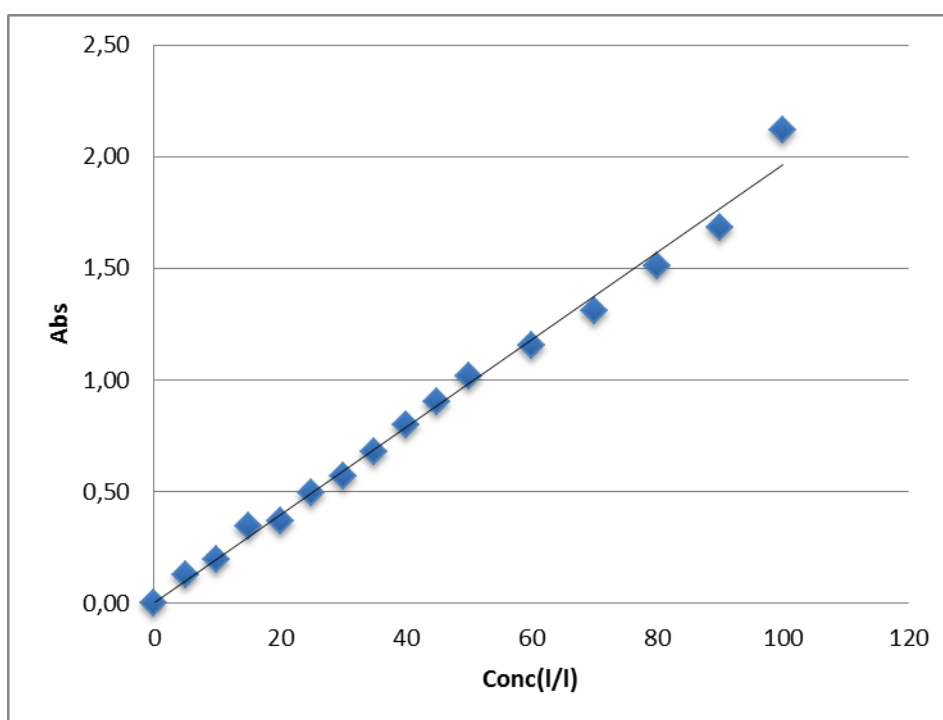


Figura 27. Recta de calibración de la absorbancia a partir de la concentración de Agua residual textil 580nm.  
 $y=0.0196x$  ,  $R^2=0.9899$ .

#### Resultados de absorbancia a 580 nm durante la degradación de contaminantes con grupos cromóforos

A partir de la Figura 28 comprobamos que la reducción de la absorbancia de las partículas cromóforas provocado por la adición de las micropartículas de Manganeseo-Aluminio es mayor cuanto mayor es el tiempo de reacción y en todas las longitudes de onda analizadas, siendo los valores entre los 200-300 nm los que presentan mayor índice de absorbancia. La reacción presenta una reducción progresiva de la absorbancia, siendo los valores entre los 200-300 nm los que reflejan una mayor diferencia absoluta de absorbancia entre los diferentes tiempos desde el inicio de la reacción.

Sin embargo, a diferencia del caso del agua residual urbana, la absorbancia en todas las longitudes de onda decrece de forma proporcional. Así pues, o bien no hay un incremento de la concentración de productos de degradación de las moléculas colorantes, esto podría indicar que la decoloración es principalmente debida a adsorción en lugar de degradación de las moléculas de colorante, o bien estos productos no tienen una absorbancia significativa en el rango de longitudes de onda estudiado. Como en el caso anterior, sería necesario un análisis en

detalle del agua tratada para determinar el mecanismo de decoloración que inducen las partículas metálicas.

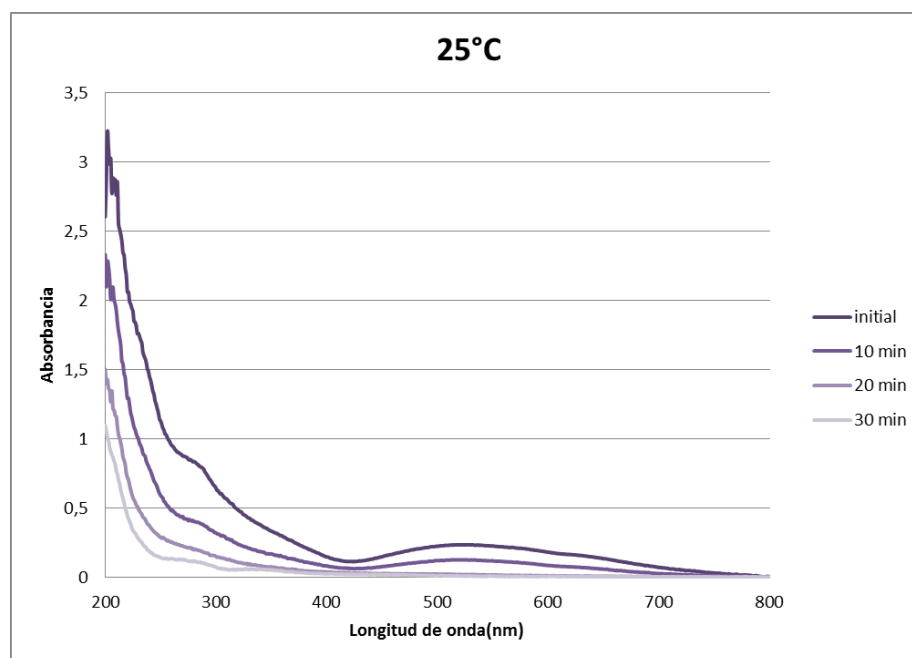


Figura 28. Relación entre absorbancia y longitud de onda a 25°C de muestra de agua residual de textil.

En la Tabla 11 se muestran los datos de absorbancia a diferentes tiempos a partir de la toma de muestra inicial y con incrementos de 5 minutos entre cada toma de muestra, cada análisis de la muestra se realiza a una temperatura de reacción de degradación de cromóforos diferente.

Tabla 11. Absorbancias obtenidas mediante espectrofotómetro a 580nm de agua residual textil.

Tiempo(min)	0	5	10	15	20	25	30
<b>Abs(25°C)</b>	0,203	0,107	0,101	0,078	0,012	0,009	0,004
<b>Abs(30°C)</b>	0,203	0,115	0,1105	0,106	0,063	0,019	-
<b>Abs(35°C)</b>	0,203	0,047	0,0465	0,046	0,02	0,016	-
<b>Abs(40°C)</b>	0,203	0,033	0,0375	0,042	0,028	0,029	-
<b>Abs(50°C)</b>	0,203	0,099	0,041	0	-	-	-

Con los resultados obtenidos en la Tabla 11 de absorbancia, la recta de calibración y ajustando a una cinética de primer orden obtenemos el inverso de la constante de reacción que se llama tiempo característico de reacción. Los ajustes a una cinética de primer orden para las diferentes temperaturas se muestran en la

Figura 29. En este caso el aumento de la velocidad de reacción al aumentar la temperatura no es evidente y, aunque muestra la misma tendencia anterior a aumentar con la temperatura, la tendencia no es clara en este rango de temperaturas.

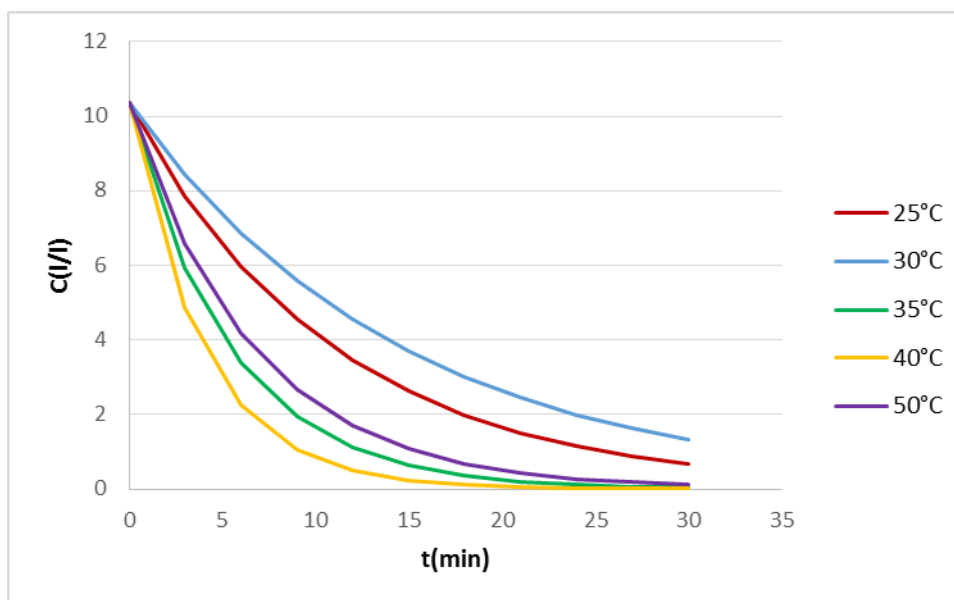


Figura 29. Curvas de evolución de la concentración de cromóforos en aguas residuales textiles.

Los tiempos característicos de reacción y la inversa de la temperatura en grados Kelvin se dan en la Tabla 12.

Tabla 12. Constantes cinéticas para la decoloración de agua residual textil.

$T(^{\circ}C)$	$T(K)$	$\tau$	$\log \tau$	$1/T$
25	298,15	10,92	1,0382	0,0034
30	303,15	14,56	1,1632	0,0033
35	308,15	5,359	0,7291	0,0032
40	313,15	3,952	0,5968	0,0032
50	323,15	6,621	0,8209	0,0031

Con estos resultados realizamos la gráfica de Arrhenius (figura 30) y podemos calcular la energía de activación.

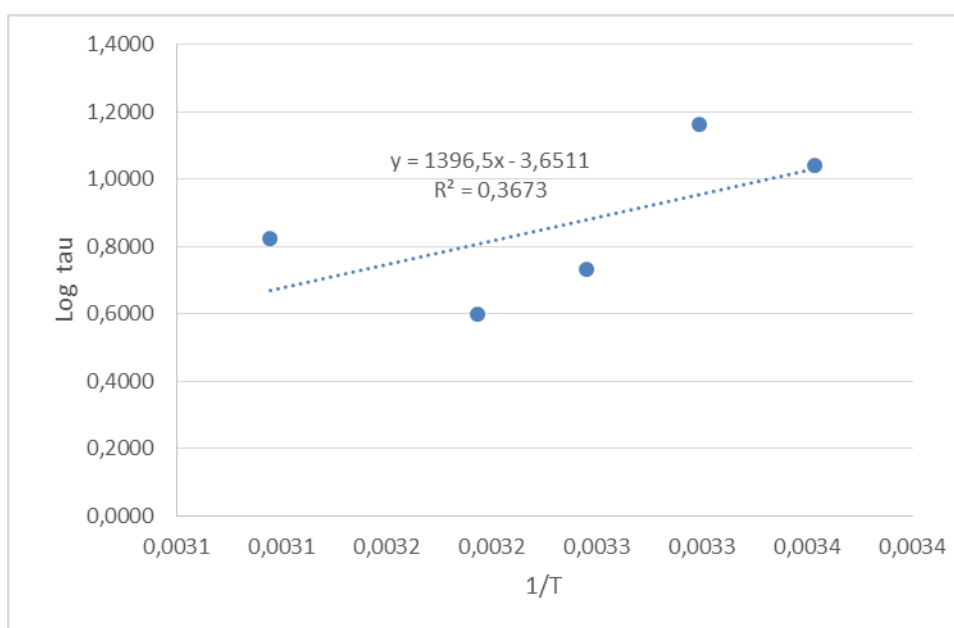


Figura 30. Modelo de regresión de Arrhenius de agua residual urbana.

La energía de activación obtenida es **26,75 kJ K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>**, esta es menor a la del agua residual textil, esto es consecuencia de que el cambio de velocidad de reacción con la temperatura no es tan evidente. De hecho, aunque la tendencia es a aumentar la velocidad de la reacción con la temperatura, el efecto en estas muestras es pequeño y en algunos experimentos el aumento de temperatura ha resultado en una pequeña disminución de la velocidad de reacción observada. Esto se refleja en el bajo valor de la energía de activación y también del coeficiente de regresión.

Esta energía de activación relativamente baja, y la falta de una tendencia clara con la variación de temperatura sobretodo en el caso del agua residual textil, indican que el beneficio de aumentar la temperatura para conseguir un tratamiento más rápido difícilmente compensaría los costes en energía que supone.

Los resultados del agua residual textil a 500nm se muestran en el anexo II, los resultados son semejantes a los obtenidos a 580nm dando lugar a las mismas conclusiones.



## 5 CONCLUSIONES

---

La utilización de micropartículas de manganeso-aluminio para la degradación de moléculas cromóforas se ha presentado como válida para dicho objetivo, ya que se ha conseguido la degradación de dichas partículas obteniendo unas muestras con unas absorbancias menores de las iniciales.

Tanto en las muestras de agua residual procedente de una estación depuradora como en las procedentes de la industria textil tenemos resultados que comparten una misma conclusión.

La eficiencia de degradación de las sustancias colorantes en ambas muestras depende de la temperatura de la muestra problema. Al aumentar la temperatura donde se lleva a cabo la reacción disminuye el tiempo requerido para la degradación de cromóforos, lo que se llama el tiempo característico de la reacción. Aun así, la dependencia con la temperatura es menos clara que en estudios anteriores donde se aplicaban las mismas partículas a la decoloración de un solo colorante como Reactive Black 5 o Orange II y que mostraban una dependencia bien definida y evidente en cambios de temperatura de 5 grados.

Otra característica es que en ambas muestras de agua residual las longitudes de onda entre 200-300 nm son las que presentan mayor índice de absorbancia, existiendo una diferencia entre la muestra tomada al inicio del proceso y al cabo de 30 min. La eficiencia de las partículas de manganeso-aluminio es destacable y reduce la absorbancia en todo el espectro de luz estudiado, pero se mantienen índices de absorbancia destacados en este rango del espectro donde encontramos la radiación UV media.

Respecto a la producción de partículas, después de un intento con las aleaciones Ti-Zr-Al que resultó inviable, las partículas de Mn-Al se han producido de forma sencilla mediante un proceso de aleación mecánica en un molino metalúrgico. La fácil producción de este material junto con su eficiencia en procesos de

decoloración de colorantes textiles, probada en trabajos anteriores para disoluciones de un único colorante y en este trabajo para muestras de agua residual reales, podría permitir su aplicación futura en procesos de tratamiento de aguas.

## 6 ANNEXO I. PROTOCOLOS Y CROQUIS.

---

Protocolo de uso del molino triturador.

- I. Introduce el polvo en los contenedores del molino (debemos reservar unas cintas sin moler para la caracterización posterior)
- II. Introduce las bolas de acero en el mismo contenedor
- III. Coloca los depósitos en la cámara de molido y ciérrala.
- IV. Introduce Argón en el interior de la cámara para disminuir al máximo los procesos de oxidación.

Protocolo de uso del horno de arco eléctrico.

- I. Limpieza. Limpia con alcohol la base de cobre donde colocamos el material a fusionar.
- II. Preparación. Coloca la base en posición, coloca una bola de titanio en el interior, el titanio tiene predilección por el oxígeno, colocándola se disminuye la cantidad de oxígeno dentro de la cámara.
- III. Purga. Cierre la cámara y haga el vacío teniendo una presión interna de -1bar, mantén esta presión durante 5 min. Lo repetimos 3 veces.
- IV. Ambientación. Añade Argón a la cámara de fusión, la presión debe de ser de 0.5bar.
- V. Refrigeración. La refrigeración de la base es indispensable para impedir que el material fusionado se adhiera a la base.
- VI. Fusión. Inicia el proceso de fusión incrementando la intensidad paulatinamente y con pequeños periodos sin actividad.

Croquis de los experimentos de degradación de soluciones con sustancias colorantes.

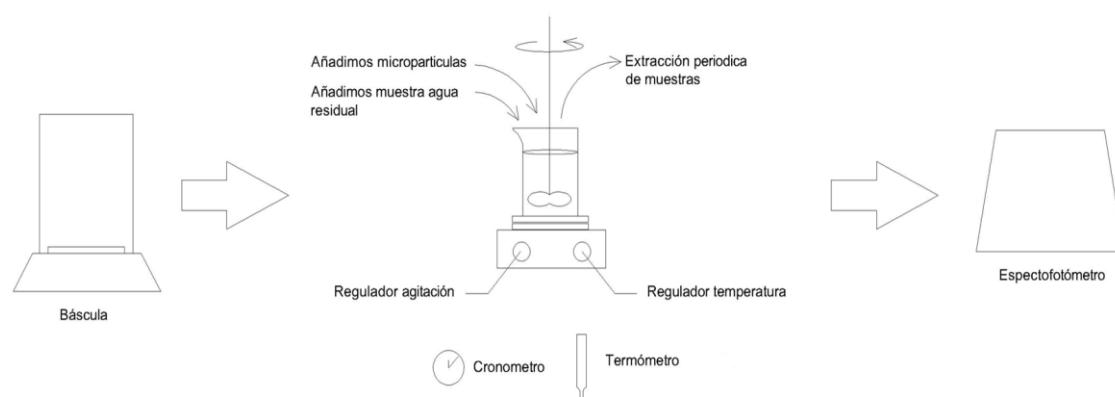


Figura 31. Instrucciones gráficas para el análisis de la decoloración de aguas residuales. Archivo propio.

- 1) Pesa 0.05g de molinda degradadora de cromóforos.
- 2) Vierta en un vaso de precipitados 50ml de muestra problema.
- 3) Añade la molinda al vaso de precipitados.
- 4) Coloca el vaso de precipitado en el agitador, encendemos la estufa.
- 5) Retira muestras de agua residual cada cierto tiempo.
- 6) Mide la absorbancia mediante el espectrofotómetro.

## 7 ANNEXO II. TABLAS, GRÁFICAS Y CÁLCULOS DE RESULTADOS ADICIONALES.

### Resultados de agua residual de industrias textiles a 500nm.

Tabla 13. Concentración, Absorbancias, Ecuación de la recta y R de agua residual.

C(I/I)	Abs
5	0,1373
10	0,2046
15	0,2885
20	0,6990
25	0,4421
30	0,5257
35	0,6670
40	0,7900
45	0,8920
50	0,8842
60	1,0514
70	1,3340
80	1,5800
90	1,7840
100	1,7685
$y=0,0189x$	
$R^2=0,964$	

Tabla 14. Absorbancias obtenidas mediante espectrofotómetro a 500nm de agua residual textil.

Tiempo(min)	0	5	10	15	20	25	30
Abs(25°C)	0,223	0,121	0,119	0,096	0,022	0,017	0,011
Abs(30°C)	0,223	0,133	0,128	0,086	0,033	0,001	-
Abs(35°C)	0,223	0,065	0,066	0,036	0,032	-	-
Abs(40°C)	0,223	0,053	0,068	0,051	0,05	-	-
Abs(50°C)	0,223	0,103	0,017	0,001	-	-	-

Tabla 15. Concentraciones obtenidas a 500nm de agua residual textil.

Tiempo(min)	0	5	10	15	20	25	30
C(I/I) 25°C	11,7989	6,4021	6,2963	5,0794	1,1640	0,8995	0,5820
C(I/I) 30°C	11,7989	7,0370	6,7725	4,5503	1,7460	0,0529	-
C(I/I) 35°C	11,7989	3,4392	3,4921	1,9048	1,6931	-	-
C(I/I) 40°C	11,7989	2,8042	3,5979	2,6984	2,6455	-	-
C(I/I) 50°C	11,7989	5,4497	0,8995	0,0529	-	-	-

Tabla 16. Constantes cinéticas para la decoloración de agua residual textil.

T(°C)	T(K)	$\tau$	$\log \tau$	1/T
25	298,15	12,17	1,0853	0,0034
30	303,15	12,16	1,0849	0,0033
35	308,15	6,28	0,7980	0,0032
40	313,15	6,58	0,8182	0,0032
50	323,15	5,11	0,7084	0,0031

$E_{act}$	$30,4 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
-----------	---

### Datos de agua residual urbana a 500nm.

Tabla 17. Concentración, Absorbancias, Ecuación de la recta y R de agua residual de industrias textiles

Conc	Abs
0	0
5	0,091
10	0,203
15	0,337
20	0,43
25	0,508
30	0,643
35	0,697
40	0,786
45	0,937
50	1,016
60	1,286
70	1,429
80	1,572
90	1,802
100	1,874
$y=0,0199x$	
$R^2=0,9943$	

Tabla 18. Absorbancias obtenidas mediante espectrofotómetro a 500nm de agua residual urbana.

Tiempo(min)	0	5	10	15	20	25	30
Abs(25°C)	0,171	0,119	0,174	0,165	0,111	0,018	0,014
Abs(30°C)	0,171	0,114	0,078	0,017	0,011	0,001	-
Abs(35°C)	0,171	0,171	0,148	0,010	0,001	-	-
Abs(40°C)	0,171	0,122	0,070	0,001	0,001	-	-
Abs(50°C)	0,171	0,099	0,016	0,015	0,001	-	-

Tabla 19. Concentraciones obtenidas a 500nm de agua residual urbana.

Tiempo(min)	0	5	10	15	20	25	30
C(25°C)	8,5930	5,9799	8,7437	8,2915	5,5779	0,9045	0,7035
C(30°C)	8,5930	5,7286	3,9196	0,8543	0,5528	0,0503	-
C(35°C)	8,5930	8,5930	7,4372	0,5025	0,0503	-	-
C(40°C)	8,5930	6,1307	3,5176	0,0503	0,0503	-	-
C(50°C)	8,5930	4,9749	0,8040	0,7538	0,0503	-	-

Tabla 20. Constantes del modelo de regresión del gráfico de Arrhenius.

T(°C)	T(K)	$\tau$	$\log \tau$	1/T
25	298,15	29,14	1,4645	0,0034
30	303,15	9,415	0,9738	0,0033
35	308,15	13,01	1,1143	0,0032
40	313,15	8,617	0,9354	0,0032
50	323,15	6,334	0,8017	0,0031

Tabla 21. Energía de activación resultante de cada temperatura de agua residual textil.

$E_{act}$	$40,78 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
-----------	--

## 8 BIBLIOGRAFÍA

---

1. Agencia Europea de Medioambiente. Situación y presiones del medio ambiente marino y del litoral mediterráneo. (2000).
2. Ministerio de medio ambiente. Secretaria de estado de aguas y costas. Libro blanco del agua en España. P100 (2000).
3. Ministerio de medio ambiente. Secretaria de estado de aguas y costas. Libro blanco del agua en España. P25 (2000).
4. Vizcarra Armengol, Pau. Decoloració d'aigües residuals d'empreses tèxtils. P27. (2016).
5. Sanz Tejedor, Ascensión. La industria de los colorantes y los pigmentos. <<https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-11.php>> (2015).
6. Pearce, C. I.; Lloyd, J. R.; Guthrie, J. T.; Dyes Pigments. **58**, P179. (2003).
7. Vilaseca, M., López-Grimau, V., Gutiérrez-Bouzán, C., Crespi, M. Métodos de eliminación del color en efluentes de tintura textil. (2015).
8. Reiss, Gunter; Hutten, Andreas. Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots. CRC Press. P1-2. (2010).
9. Brar, S. K., Verma, M., Tyagi, R. D. & Surampalli, R. Y. Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge-evidence and impacts. Waste Manag. **30**, P504–20 (2010).
10. Askeland Donald, Phul Pradeep. Ciencia e ingeniería de los materiales. Cuarta edición, Thomson, Mexico. P37-69. (2004).
11. Masciangioli, T. & Zhang, W.-X. Peer Reviewed: Environmental Technologies at the Nanoscale. Environ. Sci. Technol. **37**, P102A–108A (2003).



12. Zhang, C., Zhu, Z., Zhang, H. & Hu, Z. Rapid reductive degradation of azo dyes by a unique structure of amorphous alloys. *Chinese Sci. Bull.* **56**, P3988–3992 (2011).
13. Pereira, W. S. & Freire, R. S. Azo dye degradation by recycled waste zero-valent iron powder. *J. Braz. Chem. Soc.* **17**, P832–838 (2006).
14. Hou, M., Li, F., Liu, X., Wang, X. & Wan, H. The effect of substituent groups on the reductive degradation of azo dyes by zerovalent iron. *J. Hazard. Mater.* **145**, P305–14 (2007).
15. Mu, Y., Yu, H.-Q., Zhang, S.-J. & Zheng, J.-C. Kinetics of reductive degradation of Orange II in aqueous solution by zero-valent iron. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **79**, P1429–1431 (2004).
16. Jun-Qiang Wan, Yan-Hui Lui, Ming-Wei Chei, Guo-Qiang Shei, Dmitri V. Louzguine Luzgin, Akihisa Inoue, John H. Perepezko. Rapid Degradation of Azo Dye by Fe-Based Metallic Glass Powder. **22**, P2567–2570 (2012).
17. Zhang, W. Nanoscale Iron Particles for Environmental Remediation: An Overview. *J. Nanoparticle Res.* **5**, P323–332 (2003).
18. Weber, E. J. Iron-Mediated Reductive Transformations: Investigation of Reaction Mechanism. *Environ. Sci. Technol.* **30**, P716–719 (1996).
19. Mitra Aboli Ghasemabadi, Wael Ben Mbarek, Oriol Casabella, Helena Roca-Bisbe, Eloi Pineda, Lluïsa Escoda, Joan J. Suñol. Application of mechanically alloyed MnAl particles to de-colorization of azo dyes. *Journal of Alloys and Compounds* **741** P240-245 (2018).
20. W. Ben Mbarek, M. Azabou, E. Pineda, N. Fiol, L. Escoda, J. J. Suñol, M. Khitounia. Rapid degradation of azo-dye using Mn–Al powders produced by ball-milling. *RSC Adv.* **7**, P12620–12628 (2017).
21. <https://www.shimadzu.eu/uv-2600-uv-2700>

- 
22. Wikipedia. [https://es.wikipedia.org/wiki/Ley\\_de\\_Beer-Lambert](https://es.wikipedia.org/wiki/Ley_de_Beer-Lambert)
23. J3DE. Wikipedia. [https://es.wikipedia.org/wiki/Melt\\_spinning](https://es.wikipedia.org/wiki/Melt_spinning). (2012).
24. Holman, S. W.; Lawrence, R. R.; Barr, L. «Melting Points of Aluminum, Silver, Gold, Copper, and Platinum». Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. **31**. P218-233. (1985).
25. R. A. Muriana<sup>1</sup>, E. Muzenda<sup>1</sup>, O. K. Abubakre. Carbothermic Reduction Kinetics of Ka'oje (Nigeria) Manganese Ore. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. **02**. P392-403. (2014)